ÜBER NITRODERIVATE DER CUMARINE.

VERHALTEN VON

KUPFERSALZEN SCHWACHER SÄUREN GEGEN METHYLALKOHOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

WILHELM LAMBRECHT
AUS NÜRNBERG.

TÜBINGEN
DRUCK VON H. LAUPP JR
1903.

Von der Fakultät angenommen am 4. März 1903.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen auf dem Gebiet der Cumarine wurden im Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Freih. v. Pechmann begonnen und unter Leitung von Herrn Professor Dr. C. Bülow zu Ende geführt.

Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Freih. v. Pechmann meinen herzlichen Dank abzustatten für das ausserordentliche Wohlwollen und Interesse, das er mir bei meiner Arbeit und meinen Studien während meines Aufenthaltes an hiesiger Universität entgegengebracht hat.

Herrn Professor Dr. C. Bülow, der sich nach Herrn Professor v. Pechmanns Tode meiner in liebenswürdigster und wohlwollendster Weise annahm, möchte ich ebenfalls an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

Der zweite Teil nachstehender Untersuchungen wurde ebenfalls im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Wislicenus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. W. Wislicenus meinen wärmsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Ueber Nitroderivate der Cumarine . . . . . 1—22
Einleitung 3
Theoretischer Teil 5
3.-5.-Dinitro-β-methylumbelliferon 5
Nitroderivate des β-Methyldaphnetins 5
Nitroderivate des 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon 7
Dinitro-β-phenylumbelliferon 9
Nitroderivate des α-Aethyl-β-methylumbelliferon 9
Mononitro-α-benzyl-β-methylumbelliferon 10
? Mononitro-α-isopropyl-β-methylumbelliferon 11
Experimenteller Teil 12
3.-5.-Dinitro-β-methylumbelliferon 12
Versuche, Mononitro-β-methyldaphnetin darzustellen 13
Mononitrodiacetyl-β-methyldaphnetin 14
Versuch, von der Nitrodiacetylverbindung zum Mononitro-β-methyldaphnetin zu gelangen 15
Mononitro 4.-6.-dioxy-β-methylumbelliferon 15
Dinitro-4.-6.-dioxy-β-methylumbelliferon 16
Mononitro-4.-6.-diacetyl-β-methylumbelliferon 17
Dinitro-β-phenylumbelliferon 18
Mononitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon 18
Dinitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon 19
Mononitro-α-benzyl-β-methylumbelliferon 20
Nitroderivat des α-Isopropyl-β-methylumbelliferon 21
Zusammenfassung 22
Verhalten von Kupfersalzen schwacher Säuren gegen Aethylalkohol 23
Einleitung 25
Allgemeiner Teil 26
Einwirkung von Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäureester 27
Einwirkung auf Glycocollkupfer 27
Einwirkung auf Kupferdicarboxylglutaconsäureester 28
Ueber Rückbildung des normalen Nickelacetessigesters aus dem basischen Methylat durch Kochen mit Benzol 28
Experimenteller Teil 29
Einwirkung von Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäure-äthylester 29

Seite

Kupferacetondicarbonsäuremethylester 30
Einwirkung von Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäuremethylester 31
Einwirkung auf Glycocollkupfer 32
Einwirkung auf Kupferdicarboxylglutaconsäureester 32
Ueber Rückbildung des normalen Nickelacetessigesters aus dem basischen Methylat 33
Anhang 36
Einwirkung von Kupferacetat auf äthyloxalsaures Kalium . . . 36

Ueber Nitroderivate der Cumarine.

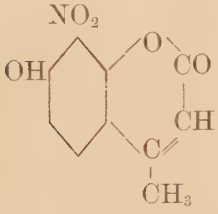
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0102

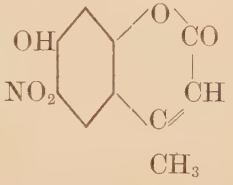
Einleitung.

H. v. Pechmann und Obermiller[1]) haben nachgewiesen, dass durch Einwirkung von reiner konzentrierter Salpetersäure auf die Lösung des β-Methylumbelliferon in konzentrierter Schwefelsäure von den drei möglichen Nitroderivaten dieses Körpers:

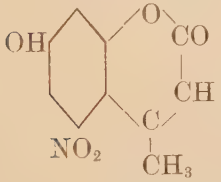
I.



II.

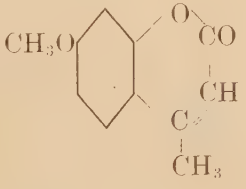


III.



nur der Körper von der Konstitution „I." entsteht.

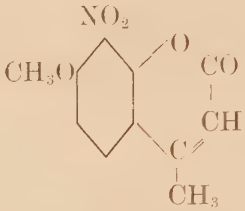
Weiter haben sie gezeigt, dass durch Nitrieren des β-Methylumbelliferonäthers



1) B. 34. 600 u. f.

unter Einhaltung der für die Nitration des 3-Methylumbelliferons gegebenen Vorschrift 2 Mononitrokörper (I. und II.) nebeneinander entstehen, die sie beide isoliert haben.

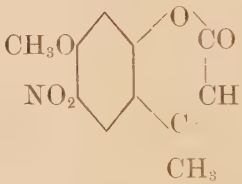
I.



Den Beweis für diese Konstitution haben sie erbracht.

Als Konstitution der isomeren Verbindung nahmen sie folgende an

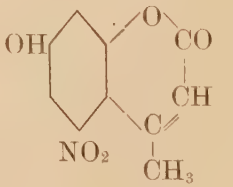
II.



Meine Aufgabe bestand nun in ihrem ersten Teile darin, diesen Körper in das 5-Nitro-3-methylumbelliferon überzuführen und darin die 5-Stellung der Nitrogruppe nachzuweisen.

Leider führten die angestellten Versuche nicht zu dem gewünschten Resultat, indem durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter den verschiedensten Bedingungen Produkte erhalten wurden, deren Analyse weder zu dem verlangten Nitroprodukt noch zu einem anderen Umwandlungsprodukte in Beziehung gebracht werden konnte.

Der zweite Teil meiner Aufgabe sollte darin bestehen, den oben erwähnten dritten isomeren Nitrokörper, das 6-Nitro-3-methylumbelliferon



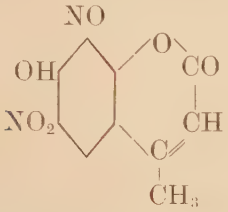
darzustellen, doch waren auch die Versuche in dieser Richtung nicht von Erfolg.

Professor Bülow hatte die Güte, die Leitung dieser Arbeit nach Profesor v. Pechmanns Tode zu übernehmen und das Thema dahin auszudehnen, Nitroderivate der Cumarine im allgemeinen zu studieren.

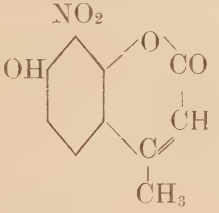
Theoretischer Teil.

I.

3.-5.-Dinitro-β-methylumbelliferon.



v. Pechmann und Obermiller erhielten durch Nitrieren von β-Methylumbelliferon mit 1 Mol. konzentrierter Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung das 3-Nitro-β-methylumbelliferon



Durch nochmaliges Nitrieren dieses Körpers mit 1 Mol. Salpetersäure in Schwefelsäure wurde das 3.-5.-Dinitro-β-methylumbelliferon erhalten.

Aeusserlich unterscheidet sich der Dinitrokörper von der Mono-Verbindung dadurch, dass er in gelblichweissen Nädelchen aus Alkohol krystallisiert.

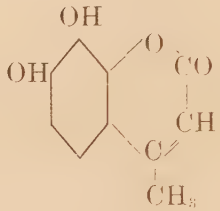
Der Schmelzpunkt liegt bei 211°.

Der Versuch, den Dinitrokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren, gelang nicht; er wurde überhaupt nicht angegriffen.

II.

v. Pechmann und Cohen erhielten durch Kondensation

von 1 Mol. Pyrogallol mit 1 Mol. Acetessigester das β-Methyldaphnetin [1])



Von diesem Körper suchte ich auf verschiedene Weise Nitroderivate zu erhalten.

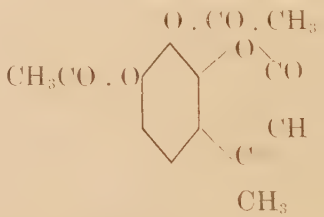
Zuerst versuchte ich die Nitrierung mit der berechneten Menge Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäurelösung.

Beim Eingiessen in Eiswasser, sowie beim Eintragen von Eis in die Lösung trat sofort Zersetzung des vorübergehend entstandenen Körpers ein.

Ein weiterer Nitrierversuch bestand darin, dass 2 gr Substanz in die ca. 6 fache Menge auf — 11° gekühlter Salpetersäure unter Umrühren langsam eingetragen und diese Lösung in Eiswasser gegossen wurde. Es entstand vorübergehend ein gelber Körper, der sich aber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in der Lösung unter Kohlensäurentwicklung zersetzte.

Nachdem eine direkte Nitrierung nicht zum Ziele führte, versuchte ich auf Umwegen zu einem Nitroderivat des β-Methyldaphnetins zu gelangen.

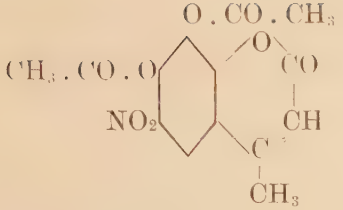
Ich stellte zuerst die Diacetylverbindung dar



weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°.

Durch Nitrieren mit der berechneten Menge Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure gelangte ich zu Mononitrodiacetyl-β-methyldaphnetin:

1) B. 17. 2188.



hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 221°.

Durch 6 stündiges Kochen dieses Körpers mit der 10 fachen Menge 15% Salzsäure unter Rückflusskühlung glaubte ich den Nitrokörper erhalten zu müssen.

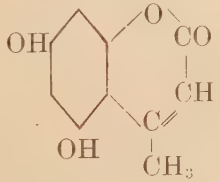
Das alkalilösliche Reaktionsprodukt, braune Nadeln, vom Schmelzpunkt 220 entsprach nach der Analyse nicht dem gewünschten Nitrokörper:

Analyse:

Berechnet:	50,6% C	Gefunden:	56,2% C
	2,9% H		4,7% H
	5,9% N		4,5% N.

III.

Nach demselben Verfahren, wie das β-Methyldaphnetin aus Pyrogallol und Acetessigester, erhielten v. Pechmann und Cohen aus Phloroglucin und Acetessigester das dem Daphnetin isomere 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon[1])

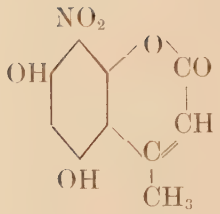


Mit diesem Körper wurden folgende Nitrierversuche angestellt.

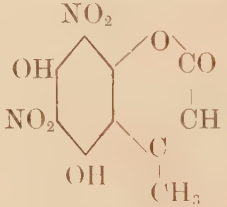
In möglichst wenig Eisessig wurde die Substanz heiss gelöst, die Lösung abgekühlt und mit überschüssiger Salpetersäure versetzt: sofort beginnt die Ausscheidung gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 276—77° — umkrystallisiert aus Eisessig. —

Es ergab sich für den gefundenen Körper die Konstitution

1) B. 17. 2189.



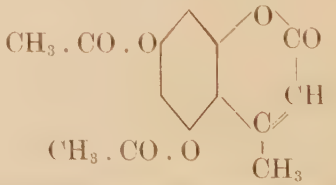
Erwärmt man den aus der Lösung: Eisessig — Salpetersäure auskrystallisierten Mononitrokörper in reiner Mutterlauge, so geht er wieder in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert dann nach einiger Zeit ein etwas dunkler als das Mononitroprodukt gefärbter Körper aus, der, umkrystallisiert aus Eisessig, bei 227° schmilzt. Durch Analyse wurde festgestellt, dass nun ein Dinitrokörper entstanden war, das 3.-5.-Dinitro 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon:



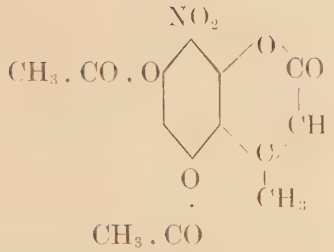
Zu demselben Körper gelangte ich auch dadurch, dass ich das 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon vorsichtig mit einem Gemisch von 1 Teil Wasser und 2 Teilen Salpetersäure bis zur Lösung erwärmte. Beim Erkalten krystallisierte dann das 3.-5.-Dinitro 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon aus.

Ein Versuch, den Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren, gelang nicht.

Die von v. P e c h m a n n und C o h e n dargestellte Diacetylverbindung des 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferons



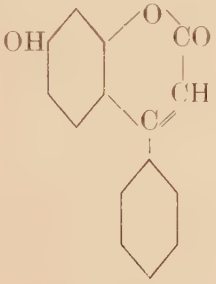
wurde nitriert mit der berechneten Menge Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure. Es entstand das Mononitro 4.-6.-Diacetyl-β-methylumbelliferon.



ein rotbrauner Körper vom Schmelzpunkt 232°.

IV.

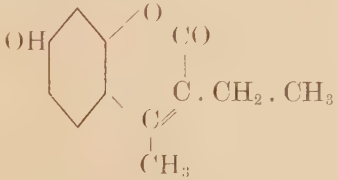
Das von v. Pechmann dargestellte β-Phenylumbelliferon [1])



wurde nitriert, indem die Substanz mit der 6 fachen Menge starker Salpetersäure übergossen und dann zum Sieden erhitzt wurde. Durch Ausfällen mit Wasser erhielt ich einen hellgelben Körper vom Schmelzpunkt 149°, der sich als Dinitro-β-phenylumbelliferon erwies.

V.

Von dem von v. Pechmann und Hollerith [2]) dargestellten α-Aethyl-β-methylumbelliferon

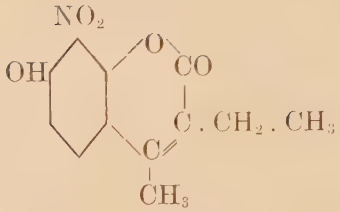


liessen sich 2 Nitroderivate erhalten:

A.

Mononitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon

1) B. 17. 2136. 2) Tüb. Diss. SS. 1902.

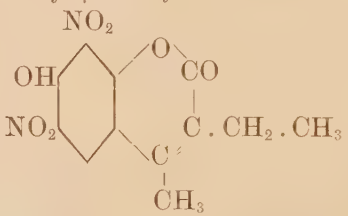


wurde erhalten durch Nitrieren des Umbelliferons — gelöst in konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Mol. reiner konzentrierter Salpetersäure als gelber Körper vom Schmelzpunkt 218, umkrystallisiert aus Eisessig.

Die 3-Stellung der Nitrogruppe wurde nachgewiesen durch Ueberführen des Körpers in 2 Mononitroresorcin.

B.

Das Dinitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon

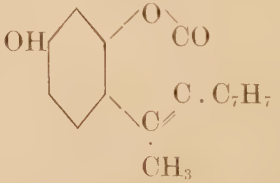


wurde erhalten durch Uebergiessen des Umbelliferons mit reiner konzentrierter Salpetersäure. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol und Eisessig zeigt es den Schmelzpunkt 166°.

VI.

Durch Condensieren von Resorcin und Benzylacetessigester in Eisessig erhielten v. Pechmann und Hollerith [1])

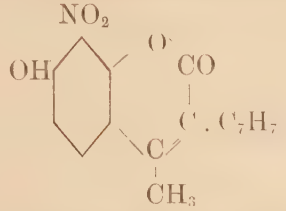
α-Benzyl-β-methylumbelliferon



Durch Nitrieren mit der berechneten Menge Salpetersäure nach der oben angegebenen Weise — in schwefelsaurer Lösung — gelangte ich zu dem

1) Tüb. Diss. SS 1902.

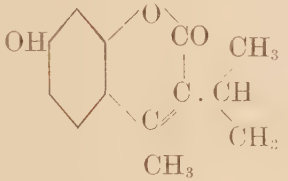
Mononitro-α-benzyl-β-methylumbelliferon:



einem schmutzig-gelben Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 173° zeigte.

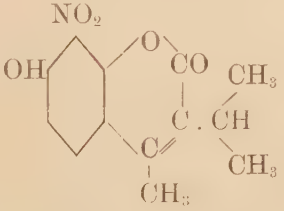
VII.

Durch Nitrieren eines weiteren Substitutionsproduktes des β-Methylumbelliferons, des von v. Pechmann und Hollerith dargestellten α-Isopropyl-β-methylumbelliferons [1])



erhielt ich einen rotbraunen Körper vom Schmelzpunkt 230°, umkrystallisierbar aus verdünntem Alkohol.

Wahrscheinlich ist das erhaltene Nitroprodukt ein Mononitrokörper



Der Beweis, ob ein Mono- oder Dinitroprodukt vorliegt, konnte jedoch nicht erbracht werden, da zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

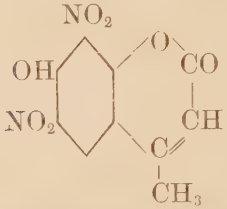
Die Annahme, dass ein Mononitroderivat vorliegt, stützt sich darauf, dass das Umbelliferon in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol. Salpetersäure nitriert wurde, wodurch die Mononitroderivate im allgemeinen erhalten werden.

1) Tüb. Diss. SS. 1902.

Experimenteller Teil.

I.

3.-5.-Dinitro-β-methylumbelliferon



5 gr 3-Nitro-β-methylumbelliferon werden kalt in 50 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dazu lässt man genau 1 Mol. Salpetersäure (1,42 gr rauchende Säure) gemischt mit dem 3fachen Gewicht reiner konzentrierter Schwefelsäure unter gutem Rühren langsam zutropfen, wobei durch Einstellen in ein Kältegemisch die Temperatur unter 0° zu halten ist. Nach einstündigem Stehen wird die Lösung vorsichtig auf Eis gegossen und dann zur völligen Abscheidung in nicht mehr klebrigen Flocken soviel Wasser zugegeben, dass die gesamte Flüssigkeitsmenge ungefähr das 10fache Volumen der schwefelsauren Lösung hat. Der gelblichweisse flockige Körper wird aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadeln. Schmp. 211°.

Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol; ebenso in Natronlauge. Schwerer löslich in Soda.

Umkrystallisierbar aus Alkohol und Benzol.

Etwas löslich in Wasser; es verleiht ihm deutliche Gelbfärbung.

Analyse.

I. 0,2066 gr Substanz gaben 19,6 ccm N bei 739 mm und 19°.
II. 0,1531 gr Substanz gaben 15 ccm N bei 727 mm und 20°.
III. 0,1526 gr Substanz gaben 0,2519 gr CO_2 und 0,0343 gr H_2O.
IV. 0,1281 gr Substanz gaben 0,1968 gr CO_2 und 0,0289 gr H_2O.

Für $C_{10}H_6O_7N_2 = 266$

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,5%	I. 10,7% II. 10,7%
C = 45,1 „	III. 45 „ IV. 45,1 „
H = 2,3 „	III. 2,5 „ IV. 2,5 „

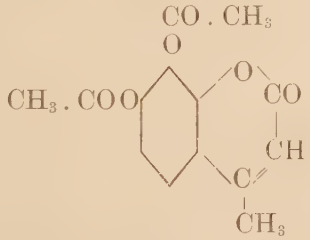
II.

Versuche, Mononitro-β-methyldaphnetin darzustellen.

10 gr β-Methyldaphnetin [1]) wurden in 100 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dazu liess ich genau 1 Mol. Salpetersäure (3,2 gr wasserfreie Säure) vermischt mit der 3fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure langsam unter Umrühren zufliessen, wobei die Temperatur durch eine Kältemischung unter — 2° gehalten wurde. Nach kurzem Stehen wurde die Lösung auf Eis in ein in einer Kältemischung stehendes Becherglas gegossen. Trotz aller Abkühlung fand sofort Zusetzung unter Entwicklung roter Dämpfe und Abscheidung einer harzigen Masse statt, die auch nach tagelangem Stehen in einer Kältemischung nicht fest wurde.

2 gr β-Methyldaphnetin wurden in die 6fache Menge wasserfreier Salpetersäure, die vorher durch eine Kältemischung auf — 11° abgekühlt wurde, vorsichtig unter fortwährendem Umrühren eingetragen; nach einiger Zeit wurde die Lösung in Eiswasser gegossen. Es entstand ein gelber Niederschlag, der sich jedoch nicht filtrieren liess und in der Mutterlauge selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlensäureentwicklung zersetzte.

Diacetyl-β-methyldaphnetin



5 gr β-Methyldaphnetin werden mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa 1 g wasserfreiem Natriumacetat bis zur Lösung gekocht. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und bis zum Verschwinden des Essigsäureanhydridgeruches geschüttelt, darauf abgesaugt.

Aus Eisessig krystallisiert es in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°.

Löslich in Chloroform und Aceton.

1) B. 17. 2188.

Unlöslich in Aether, Ligroin, Wasser, Natronlauge und Soda. Umkrystallisiert kann es auch aus Benzol werden.

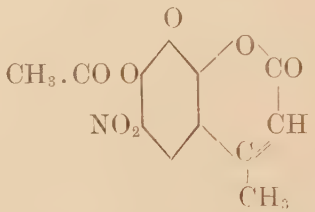
Analyse:

0,1518 gr Substanz gaben 0,3350 gr CO_2 und 0,0635 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{14}O_6 = 276$

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,9 %	60,3 %
H = 4,3 „	4,6 „.

Mononitrodiacetyl-β-methyldaphnetin



5 gr der Diacetylverbindung werden in der Kälte in 50 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dann lässt man genau 1 Mol. reine wasserfreie Salpetersäure (1,1 gr) unter gutem Umrühren zutröpfeln, — gemischt mit der 3fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure. Die Temperatur soll auch hier unter 0° bleiben. Nach einstündigem Stehen wird die Lösung auf Eis gegossen, wobei die grösste Vorsicht teilweise Zersetzung unter Entwicklung roter Dämpfe nicht vermeiden kann. Der klebrige Niederschlag wird nach ca. 24stündigem Stehen krystallinisch.

Umkrystallisiert aus heissem Wasser haben die braunen Krystalle den Schmelzpunkt 221°.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und mit violetter Farbe in Soda; schwerlöslich in Natronlauge, kaltem Wasser und Ligroin; unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether.

Analyse:

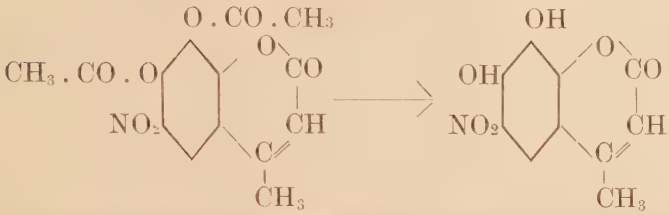
0,2727 gr Substanz gaben 12,5 ccm N bei 733 mm und 19°.

0,2110 gr Substanz gaben 0,4050 CO_2 und 0,0702 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{11}O_8N = 321$

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,3 %	52,1 %
H = 3,4 „	3,6 „
N = 4,4 „	5,06 %.

Versuch, von der Nitroacetylverbindung zum Nitro-β-methyldaphnetin zu gelangen.



20 gr Nitrodiacetyl-β-methyldaphnetin wurden mit der 10fachen Menge 15% Salzsäure 6 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und mit konzentrierter Schwefelsäure gefällt.

Aus verdünntem Eisessig krystallisierte es in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 220°. Die Analyse ergab, dass nicht die gewünschte Nitroverbindung entstanden war.

Analyse:

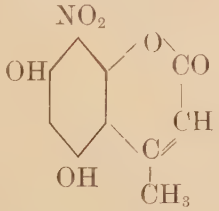
Für $C_{10}H_7O_6 = 237$

Berechnet:	Gefunden:	
C = 50,6%	56,2%	55,93%
H = 2,9 „	4,7 „	4,4%
N = 5,9 „	4,5 „	4,4 „

III.

Nitroderivate des 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon.

A. Mononitro-4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon



5 gr 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon werden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst, dann die Lösung abgekühlt und in die kalte Lösung solange starke Salpetersäure getröpfelt, bis die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Nach einiger Zeit wird abfiltriert unter Benutzung eines gehärteten Filters, und der er-

haltene Körper aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 276—277°.

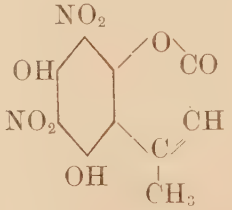
Analyse:

0,0990 gr Substanz gaben 0,1841 gr CO_2 und 0,0289 gr H_2O.

Für $C_{10}H_7O_6N = 237$

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,6%	50,7%
H = 2,9 „	3,2 „

B. Dinitro-4.-6.-dioxy-β-methylumbelliferon.



a) Den nach obigem Verfahren dargestellten Mononitrokörper erhitzt man in seiner Mutterlauge — Eisessig-Salpetersäure —, wodurch er in Lösung geht. Einige Zeit nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein gelber Körper aus — das Dinitro-4.-6.-dioxy-β-methlumbelliferon.

Umkrystallisiert aus Eisessig gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 227°

b) Zu dem gleichen Körper gelangt man auch auf folgende Weise:

5 gr 4.-5.-Dioxy-β-methylumbelliferon werden mit einem Gemisch von 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil Wasser durch vorsichtiges Erwärmen und Abkühlen gelöst. Die Temperatur soll dabei nicht über 50° steigen. Beim Erkalten krystallisiert das Dinitro 4.-6.-dioxy-β-umbelliferon aus.

Umkrystallisiert aus Eisessig hat es den Schmelzpunkt 227—30°.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Natronlauge; etwas löslich unter Gelbfärbung in Alkohol und Wasser: unlöslich in Soda, Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin.

Analyse:

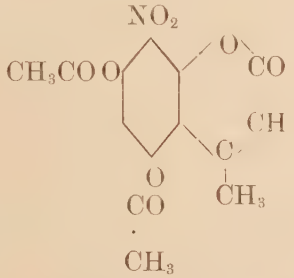
0,1828 gr Substanz gaben 16,7 ccm N bei 736 mm und 22°.

0,1224 gr Substanz gaben 0,1895 gr CO_2 und 0,0264 gr H_2O.

Für $C_{10}H_6O_8N_2 = 282$

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,5 %	42,22 %
H = 2,1 „	2,39 „
N = 9,9 „	10,01 „

C. Mononitro-4.-6.-Diacety-β-methylumbelliferon.



5 gr der 4.-6.-Diacetylverbindung werden kalt in 50 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dazu lässt man genau 1 Mol. reiner Salpetersäure (1,1 gr) vermischt mit der 3 fachen Gewichtsmenge reiner konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren langsam eintröpfeln, wobei durch Einstellen in ein Kältegemisch die Temperatur jedenfalls unter 0° zu halten ist.

Nach einstündigem Stehen wird die Lösung auf Eis gegossen und dann noch so viel Wasser dazu gegeben, dass die gesamte Flüssigkeitsmenge dem 8—10fachen Volum der schwefelsauren Lösung entspricht. Zu viel Wasser ist deswegen zu vermeiden, weil sonst ein Teil des entstandenen Körpers in Lösung geht.

Das rotbraune Reaktionsprodukt lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Schmelzpunkt 232°.

Leicht löslich in Soda, schwerer in Wasser; in Spuren löslich in Chloroform, Aether und Eisessig; unlöslich in Benzol, Aceton und Ligroin.

Analyse:

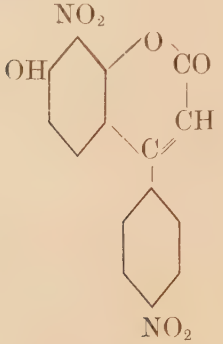
0,1334 gr Substanz gaben 5 ccm N bei 741 mm und 23°
0,1322 gr Substanz gaben 0,2521 gr CO_2 und 0,0440 H_2O.

Für $C_{14}H_{11}O_8N = 321$

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,3 %	52 %
H = 3,4 %	3,7 %
N = 4,4 %	4,1 %

IV.

Dinitro-β-phenylumbelliferon.



3 gr β-Phenylumbelliferon wurden mit der 6 fachen Menge starker Salpetersäure übergossen und das Ganze zum Sieden erhitzt. Dann wird mit der 8 fachen Menge Wasser ausgefällt.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 149°.

Analyse:

0,1228 gr Substanz gaben 10,1 ccm N bei 732 mm 17°.

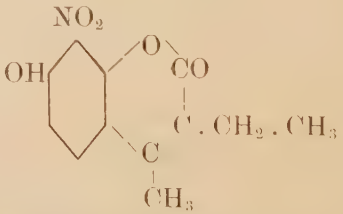
Für $C_{15}H_8O_7N_2 = 328$

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,87 %	9,1 %

V.

Nitroderivate des α-Aethyl-β-methylumbelliferon.

A. Mononitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon.



5 gr α-Aethyl-β-methylumbelliferon werden in der 10 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise genau 1 Mol. Salpetersäure (1,55 gr) gemischt mit der 3 fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde die Lösung vorsichtig auf Eis gegossen.

Der erhaltene Körper wurde zweimal aus verdünntem Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 218°. Er ist löslich in Soda, Aceton und Aether; in Spuren — unter Gelbfärbung — in Wasser, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Benzol und Ligroin.

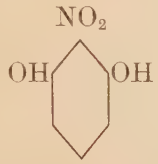
Analyse:

0,1325 gr Substanz gaben 6,8 ccm N bei 738 mm und 17°
0,1101 gr Substanz gaben 0,2136 gr CO_2 0,0395 gr H_2O

Für $C_{12}H_{11}O_5N = 249$

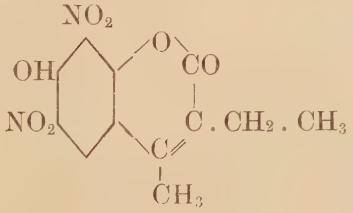
Berechnet:	Gefunden:
C = 57,7 %	57,62 %
H = 4,4 %	4,3 %
N = 5,62 %	5,7 %

Ueberführen in 2-Nitroresorcin



2 gr Mononitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon werden mit der 10fachen Menge starken Ammoniaks 6 Stunden im Rohr auf 85° erhitzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit schwach gespanntem Wasserdampfstrom das 2-Nitroresorcin überdestilliert. Aus dem Destillat wird das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen, der Aether abgedunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 80—85° erhalten, die auch den stark ausgeprägten Geruch nach o-Nitrophenol besassen, beides Eigenschaften des 2-Nitroresorcin.

B. Dinitro-α-äthyl-β-methylumbelliferon.



5 gr α-Aethyl-β-methylumbelliferon werden mit der 30fachen Menge konzentrierter reiner Salpetersäure übergossen. Nach einiger Zeit wird von dem ausgeschiedenen Körper abfiltriert und dieser dann aus verdünntem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert: gelber Körper vom Schmelzpunkt 166°.

Er ist etwas löslich, unter Gelbfärbung, in Wasser, Benzol, Aether und Chloroform; leicht löslich in Soda und Aceton; unlöslich in Natronlauge und Ligroin.

Analyse:

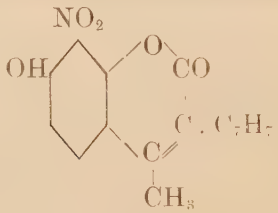
0,1271 gr Substanz gaben 10,9 ccm N bei 733 mm und 23°.
0,1563 gr Substanz gaben 0,2804 gr CO_2 und 0,0461 gr H_2O

Für $C_{12}H_{10}O_7N_2 = 294$

Berechnet:	Gefunden:
C = 49%	48,9%
H = 3,4%	3,27%
N = 9,5%	9,3%

VI.

Mononitro-α-benzyl-β-methylumbelliferon.



7 gr α-Benzyl-β-methylumbelliferon werden in der 10fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dazu lässt man nach und nach 1 Mol. reine rauchende Salpetersäure (1,6 gr) gemischt mit der 3fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure zutropfen. Nach ca. 1 Stunde giesst man auf Eis, filtriert den erhaltenen Körper und krystallisiert ihn einigemal aus verdünntem Alkohol um. Schmelzpunkt 173°.

Analyse:

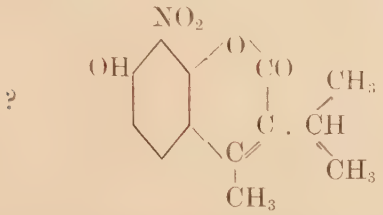
0,0551 gr Substanz gaben 2,3 ccm N bei 739 mm und 16°
0,1226 gr Substanz gaben 0,2945 gr CO_2 und 0,0459 gr H_2O.

Für $C_{17}H_{13}O_7N$ =

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,6%	65,5%
H = 4,2%	4,17%
N = 4,5%	4,7%

VII.

Nitroderivat des α-Isopropyl-β-methylumbelliferon.



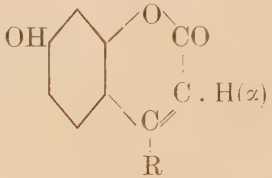
0,6 α-Isopropyl-β-methylumbelliferon wurde in der 10 fachen Menge konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst nach bekannter Methode mit 1 Mol. Salpetersäure (0,1 gr) gemischt mit 3 Gewichtsteilen Schwefelsäure nitriert. Der erhaltene rotbraune Körper hat, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 230°.

Für eine Analyse reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Zusammenfassung.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Umbelliferone von der Konstitution



wobei R eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellt, lassen sich leicht in Mono- und Dinitroverbindungen überführen.

Das Gleiche gilt auch für die in α-Stellung substituierten Umbelliferone.

Etwas anders verhalten sich die Dioxyumbelliferone:

Vom 4.-6.-Dioxy-β-methylumbelliferon lässt sich Mono- und besonders leicht Dinitroderivat erhalten. Ersteres zeigt die Eigenschaft durch längere Berührung mit der Mutterlauge in letzteres überzugehen.

Vom 4.-5.-Dioxy-β-methylumbelliferon konnte überhaupt kein Nitroderivat erhalten werden infolge der grossen Empfindlichkeit des Daphnetins gegen Oxydationsmittel, welche zurückzuführen ist auf die Anwesenheit des Pyrogallols im Molekül. Dagegen liess sich das Mononitroderivat des Diacetyl-β-methyldaphnetins darstellen.

Versuche, aus diesem Körper das Nitrodioxy-β-methylumbelliferon zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der Daphnetine.

Verhalten von Kupfersalzen schwacher Säuren gegen Methylalkohol.

Einleitung.

W. Wislicenus und W. Stöber haben in einigen Abhandlungen — „Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren“ [1]) — nachgewiesen, dass Alkohole, namentlich Methylalkohol, die Metallverbindungen schwacher Säuren in 2 verschiedenen Richtungen verändern.

Wird z. B. gewöhnlicher Kupferacetessigester in einer grösseren Menge von wasserfreiem Methylalkohol gelöst und gekocht, so bildet sich ein durch Farbe und Löslichkeit vom Ausgangsmaterial verschiedener Körper: „das basische Methylat“ des Kupferacetessigesters unter Abspaltung der Hälfte des Esters:

$$\begin{matrix} CH_3 . C . O . Cu . O . C . CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ COO . C_2H_5 . CH \qquad HC . COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3 . OH =$$

$$\begin{matrix} CH_3 . C . O . Cu . O . CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad \\ COOC_2H_5 . CH \end{matrix} + \begin{matrix} CO . CH_3 \\ | \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Diese Einwirkung des Methylalkohols beruht auf einer alkoholytischen Spaltung des Kupferacetessigesters, ein Vorgang, der der hydrolysierenden Wirkung des Wassers analog ist.

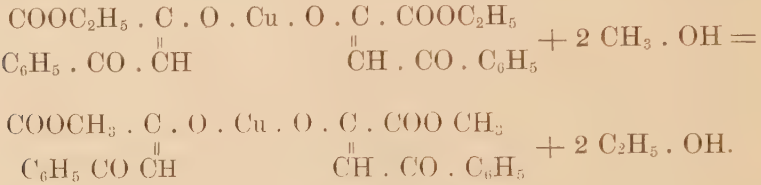
Wenn nun auch in einigen Fällen die sichtbare Bildung eines basischen Methylates nicht erfolgte, so ist dies nicht etwa auf das Ausbleiben der Alkoholyse zurückzuführen, sondern darauf, dass nur dann Resultate in Form von Niederschlägen erhalten werden können, wenn die Produkte schwerer löslich sind als das Ausgangsmaterial.

Die zweite Art der Einwirkung von Methylalkohol auf die Salze schwacher Säuren kommt dadurch zum Ausdruck, dass er in Aethylestern die „Aethyl“gruppe durch „Methyl“ zu ersetzen

---

1) B. 31. 3151. B. 35. 539.

vermag. So erhält man z. B. aus Kupferacetophenonoxalsäureäthylester durch Kochen mit Methylalkohol den entsprechenden Methylester:



Einige Fragen die in den zitierten Abhandlungen noch nicht erledigt waren, sollten durch nachstehend beschriebene Versuche gelöst werden.

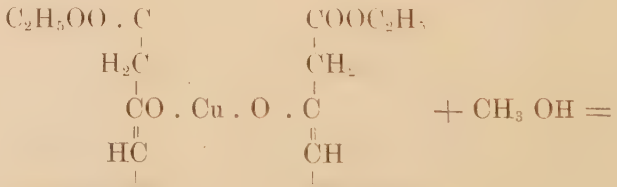
Allgemeiner Teil.

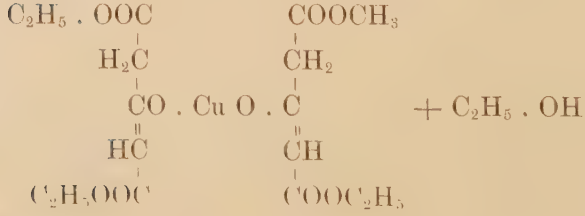
I.

Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäureester.

A. Auf Kupferacetondicarbonsäure„äthyl"ester.

Wie Kupferacetophenonoxalsäureäthylester durch Behandlung mit Methylalkohol den entsprechenden „Methyl"ester[1]) lieferte, so fand bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäure„äthyl"ester, nicht wie vorausgesetzt die Bildung von basischem Methylat, sondern Ersatz einer „Aethyl"gruppe durch „Methyl" statt.



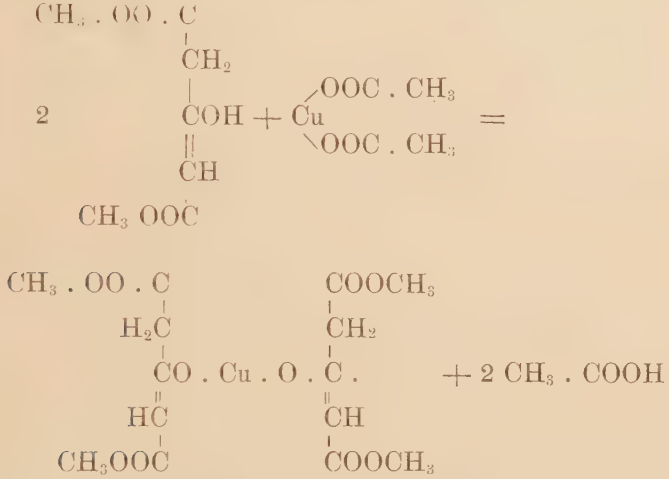


1) B. 35, 540.

Der erhaltene Methyläthylester unterschied sich durch seine blaue Farbe, sowie seinen Schmelzpunkt 136—137° von dem Aethylester.

B. Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferacetondicarbonsäuremethylester.

Um die „ersetzende“ Wirkung des Methylalkohols auszuschalten wurde das bisher noch nicht dargestellte Kupfersalz des Acetondicarbonsäuremethylesters — erhalten aus Methylester und Kupferacetat, Schmelzpunkt 176—177° —



derselben Behandlung wie vorher der Aethylester unterworfen, ohne jedoch eine Veränderung zu erleiden.

II.

Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf wasserfreies Glycocollkupfer.

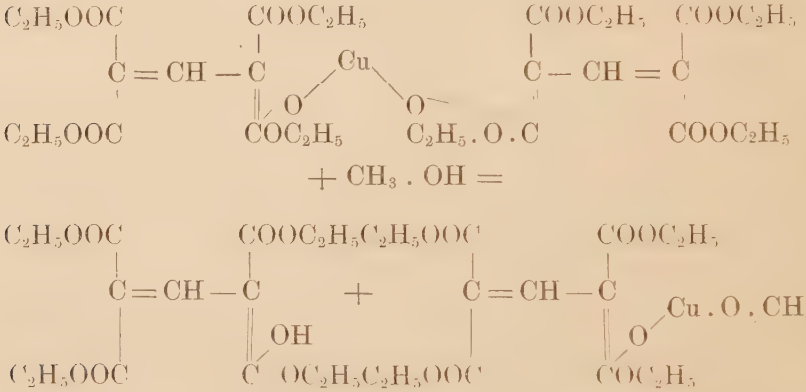
Nachdem sich auffallenderweise das Kupferacetat der Alkoholyse zugänglich gezeigt hatte, sollte die Abschwächung der sauren Eigenschaften der Essigsäure, wie sie im Glycocoll durch den Eintritt der Amidogruppe vorausgesetzt werden kann, eine noch leichtere Spaltbarkeit zur Folge haben.

Der Versuch hat nicht in diesem Sinne entschieden; das Glycocollkupfer ist offenbar so schwer löslich in dem Alkohol, dass eine Einwirkung nicht erfolgte.

III.

Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf Kupferdicarboxylglutaconsäureester.

Dieser Versuch wurde unternommen, weil sich früher[1]) ein hydratisch basisches Kupfersalz durch Fällen warmer Lösungen des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters mit Kupferacetat hatte gewinnen lassen. Die diesem Ester mithin eigene Neigung zur Bildung basischer Verbindungen musste demnach auch die Bildung eines basischen Methylates möglich erscheinen lassen. Die Einwirkung des Methylalkohols auf dieses Kupfersalz geht auch tatsächlich in der Richtung vor sich, dass das basische Methylat entsteht.



Dasselbe krystallisiert aus Methylalkohol in blaugrünen Nadeln vom Schmelzpunkt 177—82° und zeigt die für basische Methylate charakteristische Eigenschaft, durch Kochen mit Benzol wieder in das normale Kupfersalz übergeführt werden zu können.

IV.

Ueber Rückbildung des normalen Nickelacetessigesters aus dem basischen Methylat durch Kochen mit Benzol.

W. Wislicenus und W. Stöber erwähnen in ihrer Abhandlung über Nickelacetessigester die Rückbildung des basischen Methylates in schwerlösliches normales Salz durch Kochen mit Benzol.

1) B. 31. 149.

Als ich diesen Versuch mit frisch dargestelltem basischen Methylat wiederholen wollte, konnte ich trotz andauernden Kochens mit der vorgeschriebenen und dann mit der doppelten Menge Benzol kein normales Nickelsalz erhalten. Die klare grüne Lösung wurde zur Rückgewinnung des basischen Methylates eingeengt und der Körper in einem mit einem Korkstopfen verschlossenen Präparateglas ca. 11 Wochen aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde mit der Substanz der gleiche Versuch wiederholt, der nun überraschend leicht gelang.

Es wurde beim Kochen mit Benzol aus der zwar nicht ganz klaren Lösung bald reichlich das schwerlösliche normale Salz vom angegebenen Schmelzpunkt 228° abgeschieden. Das einige Wochen alte Ausgangsmaterial zeigte, auf seinen Schmelzpunkt untersucht, dass, obwohl das basische Methylat keinen Schmelzpunkt besitzt, einzelne Teilchen bei 228—230°, dem Schmelzpunkt für das normale Salz, schmolzen. Es ist also augenscheinlich ein Gemisch. — Die Analyse desselben ergab Werte, die sich mehr den Prozentzahlen des normalen Salzes als denen des basischen Methylates näherten.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass das basische Methylat des Nickelacetessigesters in frisch bereitetem Zustand trotz längeren Kochens mit Benzol nicht in die schwerlösliche und gut krystallisierende Neutral-Verbindung umgewandelt werden kann. Zwar entsteht hier ein lösliches Salz, das annähernd die Zusammensetzung des neutralen Nickelacetessigesters besitzt, aber unschmelzbar ist. Dieses Produkt bedarf dann noch einer längeren Zeit, um in einen Zustand überzugehen, der den Uebergang in die Neutralverbindung durch Kochen mit Benzol ermöglicht.

Dieser Einfluss der Zeit auf die basischen Methylate charakterisiert aufs neue die eigentümlichen Eigenschaften derselben.

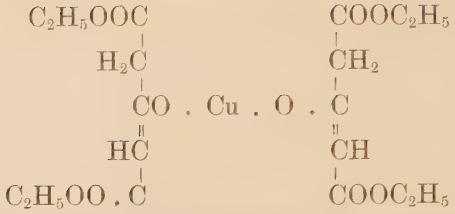
Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf Kupferacetondicarbonsäureester.

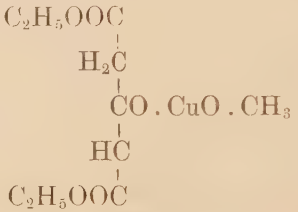
A. Auf Kupferacetondicarbonsäure „äthyl“ ester.

5 gr des nach dem Verfahren von v. Pechmann dargestellten Kupfersalzes



wurde mit der 15fachen Gewichtsmenge wasserfreien Methylalkohols mehrere Stunden gekocht. Es ging dabei in Lösung und beim Erkalten der Lösung krystallisierten hellblaue Nadeln aus, die umkrystallisiert aus Methylalkohol, bei 136—37° schmolzen.

Die Analyse ergab, dass nicht, wie vermutet, das basische Methylat:



entstanden war, sondern eine Einwirkung des Methylalkohols in dem Sinne erfolgte, dass eine „Aethyl"gruppe durch „Methyl" ersetzt wurde.

Ein basisches Methylat liess sich auch durch Kochen mit der 30fachen Menge Methylalkohol nicht erhalten.

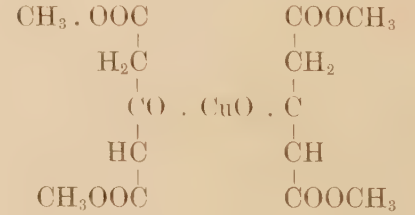
Analyse:

0,2182 gr Substanz gaben 0,0375 gr CuO = 0,0299 gr Cu
0,2182 gr Substanz gaben 0,3559 gr CO_2 und 0,1036 gr H_2O.

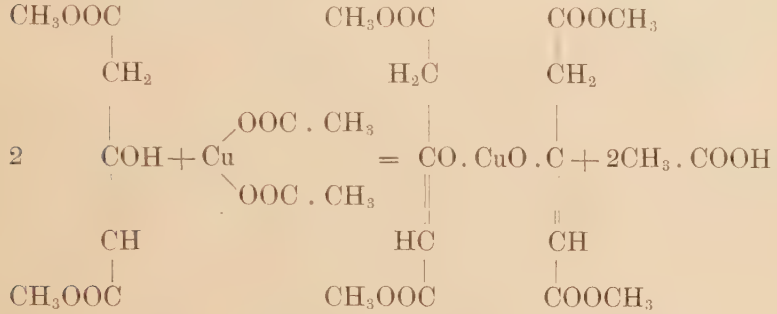
Für $C_{17}H_{24}O_{10}Cu = 451$

Berechnet:	Gefunden:
C = 45%	44,48%
H = 5,3%	5,27 „
Cu = 13,9 „	13,7 „

Kupfersalz des Acetondicarbonsäuremethylesters.



5 gr des nach dem für die Darstellung des entsprechenden Aethylesters der Acetondicarbonsäure von v. Pechmann angegebenen Verfahren erhaltenen Rohmethylesters wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge — ca. 3 gr — Kupferacetat gelöst in möglichst wenig Wasser unter Umschütteln zugegeben.



Es entsteht ein hellgrüner, in Wasser unlöslicher Körper, der umkrystallisiert aus Benzol mattgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177° aus absolutem Methylalkohol glänzende grüne Prismen vom Schmelzpunkt 177° liefert.

Analyse:

0,0884 gr Substanz gaben 0,0169 gr CuO = 0,0136 gr Cu.

Für $C_{14}H_{18}O_{10}Cu = 409$

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 15,4%	15,39%

B. Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf das Kupfersalz des Acetondicarbonsäuremethylesters.

2,5 gr des Kupfersalzes wurden mit der 15fachen Menge absoluten Methylalkohols mehrere Stunden unter Rückflusskühlung gekocht, wobei es in Lösung ging. Nachdem in der Hitze keine Ausscheidung eines basischen Methylates erfolgte, wurde mit der 30fachen Menge Alkohol das Kochen noch einige Zeit fortgesetzt, ohne dass sich basisches Methylat bildete. Nach dem Einengen und Erkalten der Lösung krystallisierte das unveränderte Kupfersalz des Acetondicarbonsäuremethylesters, erkenntlich an seinem Schmelzpunkt 177°, wieder aus.

II.

Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf das Kupfersalz des Glycocoll.

Durch Eintragen von gefälltem Kupfercarbonat in eine konzentrierte Lösung von Glycocoll in Wasser wurde ein dunkelblauer Niederschlag, das Kupfersalz des Glycocolls erhalten, der sich beim Kochen löste und beim Erkalten in blauvioletten Blättchen auskrystallisierte.

Dieses wasserhaltige Salz[1])

$$\begin{matrix} NH_2 . CH_2 . COO \\ NH_2 . CH_2 . COO \end{matrix}\!\!>\!Cu + 1H_2O$$

wurde durch tagelanges Erhitzen auf 110° in wasserfreies übergeführt, von dem bisher in der Literatur keine Analyse angeführt war.

Analyse.

0,2990 gr Substanz gaben 0,1113 gr CuO = 0,0889 gr Cu.

Für $C_4H_8O_4N_2Cu = 211$

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 29,8%	29,73%

Es sollte nun versucht werden, von diesem wasserfreien Salz durch Einwirkung von Methylalkohol zu dem basischen Methylate

$$NH_2 . CH_2 . COO . Cu . O . CH_3$$

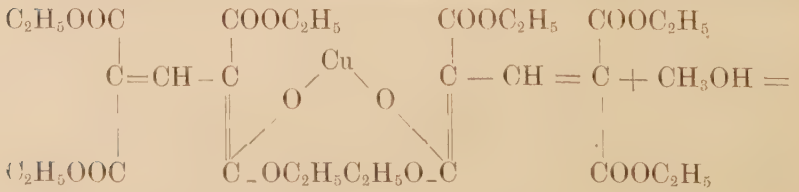
zu gelangen.

4 gr dieses Salzes wurden deshalb mit der 15fachen Menge absoluten Methylalkohols mehrere Stunden gekocht. Nachdem alsdann keine Veränderung zu bemerken war, wurde die Alkoholmenge verdoppelt und weiter gekocht, ohne dass jedoch eine Einwirkung des Alkohols auf das Kupfersalz erfolgte.

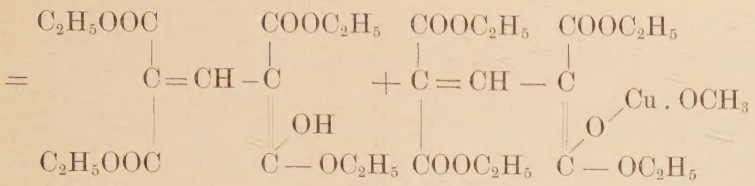
Auch nach 20stündigem Erhitzen mit Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° war das Kupfersalz unverändert geblieben.

III.

Einwirkungen von Methylalkohol auf den normalen Kupferdicarboxylglutaconsäureester.



1) M. 11. 375.



3 gr Kupferdicarboxylglutaconsäureester werden in der 20fachen Menge trocknen Methylalkohols heiss gelöst. Aus der braunen Lösung scheidet sich beim Kochen unter Rückflusskühlung ein blaugrüner Körper unter heftigem Stossen ab. Man lässt dann noch $^1/_2$ Stunde kochen und filtriert heiss vom ausgeschiedenen Körper ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich noch mehr von diesem Körper ab. Die Ausbeute betrug 0,85 gr = 50% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man blaugrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 177—82°. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, dass die Farbe der Substanz im Schmelzröhrchen zwischen 120—130° von blaugrün in gelbgrün, Farbe des normalen Salzes, übergeht, wodurch sich die Nähe der beiden Schmelzpunkte 177—82° und 175—176° als Schmelzpunkt für das Ausgangsmaterial vielleicht erklären lässt.

Analyse:

0,1488 gr Substanz gaben 0,2469 gr CO_2; 0,0789 gr H_2O und 0,0272 gr CuO = 0,0217 gr Cu.

Für $C_{16}H_{24}O_9Cu = 423$

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,39%	45,25%
H = 5,65 „	5,89 „
Cu = 14,89 „	14,59 „

Rückverwandlung durch Benzol.

0,2 gr dieses basischen Methylates wurden in möglichst wenig heissem Benzol gelöst. Aus der schwarz-braunen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelb grüne Krystalle des normalen Kupfersalzes vom Schmelzpunkt 175—76° aus. Die Ausbeute wird verbessert durch Abdunstenlassen des Benzols im Exsiccator.

IV.

Ueber Rückbildung des normalen Nickelacetessigesters aus dem basischen Methylat durch Kochen mit Benzol.

5 gr frisch bereitetes basisches Methylat des Nickelacetessigesters wurden, um den von W. Wislicenus und Stoeber

beschriebenen Versuch [1]) zu wiederholen, mit der 15fachen Gewichtsmenge und dann mit der 30fachen Menge Benzol mehrere Stunden gekocht, ohne dass sich aus der grünen klaren Lösung das schwerlösliche normale Salz erhalten liess. Es wurde darauf die Benzollösung eingeengt und das nach dem Erkalten auskrystallisierende basische Methylat aufbewahrt.

Nach ca. 11 Wochen wurde oben erwähnter Versuch mit diesem basischen Methylat wiederholt und gelang diesmal überraschend leicht.

3 gr basischen Methylats wurden mit der 15fachen Menge Benzol unter Rückflusskühlung längere Zeit gekocht. Aus der fast klaren heissen Benzollösung wurden beim Kochen 2,4 gr schwerlösliches Normal-Salz abgeschieden, erkenntlich an dem Schmelzpunkt 228°.

Analyse des normalen Salzes:

0,2342 gr Substanz gaben 0,3894 gr CO_2; 0,1162 gr H_2O und 0,0548 gr NiO = 0,0430 g Ni.

Für $(C_6H_9O_3)_2$ Ni = 316,6

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,47 %	45,39 %
H = 5,68 %	5,51 %
Ni = 18,53 %	18,36 %

Untersuchung des einige Wochen alten basischen Methylates.

Auf seinen Schmelzpunkt untersucht zeigte dasselbe, dass, obwohl das basische Methylat nicht schmelzen soll, doch einzelne Teilchen bei 228—230°, dem Schmelzpunkt für das normale Salz, schmolzen.

Analyse:

0,2507 gr Substanz gaben 0,4183 gr CO_2, 0,1016 gr H_2O und 0,0559 gr NiO = 0,0439 gr Ni.

Berechnet für das basische Methylat:	für das normale Salz:	Gefunden:
C = 38,4 %	45,47 %	45,5 %
H = 5,9 %	5,68 %	4,5 %
Ni = 23,44 %	18,53 %	17,5 %

1) B. 35. 547.

Untersuchung des Benzol-Filtrats.

Die vom normalen Nickelacetessigester abfiltrierte Benzollösung wurde bis $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt. Daraus krystallisierte ein grüner Körper in schönen Krystallen, die an der Luft und im Exiccator verwitterten.

Der erhaltene Körper hatte keinen Schmelzpunkt.

Seine Analyse ergab folgende Resultate.

0,2638 gr Substanz gaben 0,3799 gr CO_2, 0,1192 gr H_2O und 0,0627 gr NiO = 0,9492 gr Ni.

Gefunden:

39,3 % C

5,02 % H

18,8 % Ni.

Untersuchung des Rückstandes.

Nach dem völligen Verdunsten der Benzollösung hinterblieb ein mattgrüner Körper, dessen Nickelgehalt im Rose'schen Tiegel bestimmt wurde.

Analyse:

0,1582 gr Substanz gaben 0,0408 gr Ni = 25,7 % Ni.

Anhang:

Einwirkung von Kupferacetat auf Aethyloxalsaures Kalium.

Es wurde versucht durch Einwirkung von Kupferacetat auf das nach der Claisen'schen Methode erhaltene äthyloxalsaure Kalium zu folgendem Kupfersalz zu gelangen.

$$2\ \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + Cu\begin{matrix} OO\,.\,C\,.\,CH_3 \\ | \\ OOC\,.\,CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COO-CuOOC \end{matrix}\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ \end{matrix} + 2KOOC\,.\,CH_3$$

Es resultierte aber nicht der gewünschte Körper, sondern Kupferoxalat.

---

1) B. 24. 127.